

УДК 541.64:539.2

**О РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРАХ α -ПРОЦЕССА
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А.

Динамическим механическим методом изучено влияние термомеханической обработки на кинетические параметры α -релаксации в полиэтилене высокого давления с целью количественной проверки двух моделей релаксации: Гоффмана – Вильямса – Пассаглиа и Пеххольда. Показано, что только модель Пеххольда, связывающая релаксацию с кооперативным скольжением дислокаций, согласуется со всей совокупностью наблюдений.

Механизм α -релаксации ПЭ, проявляющейся в виде интенсивного максимума в высокотемпературном участке спектра механических потерь, окончательно не установлен. Гоффман, Вильямс и Пассаглиа [1] приписали α -пик трансляционно-вращательному движению молекулярных цепей внутри кристаллитов (модель ГВП). Эта модель предсказывает линейную зависимость энергии активации α -пика от числа n звеньев цепи между последовательными складками. Следствием этого является быстрое увеличение температуры α -пика с ростом n при малых n

$$T_{\alpha} = T_0 \frac{(a+n)}{(b+n)}, \quad (1)$$

где T_0 , a и b – константы.

Эта формула успешно описывает температурное положение α -пика при диэлектрических и механических измерениях для n -парафинов [1]. Более того, при экстраполяции уравнения (1) с эмпирическими значениями констант $T_0=342$ К, $a=0$ и $b=14,5$ в область больших n наблюдали [1] удовлетворительное согласие с результатами измерений, выполненных на монокристаллах ПЭ.

Пеххольд [2] связывал α -пик с кооперативным скольжением винтовых дислокаций с вектором Бюргерса [001]. При аналитическом рассмотрении задачи он заменил ядро таких дислокаций эквивалентной совокупностью $2g2$ «джогов»¹ – точечных дефектов, обусловленных конформационными нерегулярностями цепей. В процессе отжига цепочки джогов выстраивались в стабильную сетку, аналогичную мозаичной блочной структуре по Хоземану. Предполагалось, что движение дислокаций осуществляется путем последовательных смещений джогов в направлении цепи на величину параметра решетки c и возможно только в плоскостях складок (bc). Упругое взаимодействие между дислокациями приводит к кооперативному движению их до соседней дислокационной стенки. Этот процесс, по мнению Пеххольда, и являлся источником высокотемпературной компоненты α -пика в ПЭ.

Для асимметричной двухпозиционной модели с энергетическим различием между ямами, равным ΔE , Пеххольд получил [2] следующее выражение для интенсивности релаксации в единицах податливости потерь:

$$\Delta I_{55} = \frac{4hL^2c^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

¹ Первая цифра указывает число гош-конформаций, вторая – на сколько звеньев укорочена цепь.

где h — число связанных дислокаций, участвующих в кооперативном скачке; L^* — толщина ламелей; c — параметр решетки; $\Delta E = 5,3$ ккал/моль — приращение энергии упругого взаимодействия группы из h одноименно заряженных дислокаций при кооперативном смещении их в поле напряжений дислокаций другого знака на величину, равную среднему размеру мозаичного блока в направлении оси b ($\sim 500 \text{ \AA}$). В соответствии с моделью Пеххольда ожидается сильная анизотропия потерь. При усреднении по Ройссу для изотропной и анизотропной среды (кристаллографическая ось b перпендикулярна оси кручения) получено соответственно $\Delta I = \frac{1}{6} \chi \Delta I_{55}$ и $\Delta I_b = \chi \Delta I_{55}$, где χ — степень кристалличности.

В работах [3–5] сделана попытка провести количественную проверку моделей ГВП и Пеххольда для единичных кристаллов ПЭ и n -парафинов с использованием метода ЯМР. Показано, что только модель ГВП согласуется с результатами наблюдений. Однако в силу специфики метода нельзя быть уверенным в том, что это заключение окажется справедливым и для механических измерений.

Процесс α -релаксации в ПЭ обычно характеризуют тремя параметрами: энергией активации, высотой и температурой максимума. Для обоснованного выбора модели релаксации нужна дополнительная информация о термодинамических и кинетических параметрах процесса: степени релаксации, энтропии активации и активационном объеме, частотном факторе и ширине распределения времен релаксации.

В настоящей работе исследовали влияние деформации и отжига на указанные параметры α -пика в блочном ПЭ высокого давления с рентгеновской степенью кристалличности $\sim 55\%$. Механические потери $\Delta = \pi \operatorname{tg} \delta$ измеряли на обратном крутильном маятнике [6] методом свободно затухающих колебаний.

На рис. 1 приведены результаты серии измерений, выполненных при ступенчатом повышении температуры отжига T_0 образца, вытянутого через шейку. После высокотемпературного отжига на спектральной кривой b можно различить, кроме известных β - (250 К) и α - (346 К) пиков, слабый промежуточный α' -максимум (280 К). Образец, не подвергнутый отжигу (кривая 1), обнаруживает один максимум в температурной области β -пика. Измерения при различных частотах показали, что этот максимум является суперпозицией по крайней мере двух пиков с различной энергией активации. Так как с увеличением степени деформации β -пик возрастает, а α -пик уменьшается (рис. 2), можно полагать, что вклад последнего в композиционный максимум на кривой 1 (рис. 1) мал.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что отжиг в противоположность деформации приводит к уменьшению β -пика и увеличению α -пика при одновременном сдвиге последнего вправо по оси температур. Различие состоит лишь в том, что при увеличении T_0 α -пик вначале аномально возрастает, а затем снижается, достигая исходной величины после отжига вблизи температуры плавления ПЭ. Приведенные на рис. 1 данные относятся к одному и тому же образцу и поэтому свободны от влияния случайных факторов.

Энергию активации α -пика находили методом частотного сдвига

$$U = R \frac{\ln(v_1/v_2)}{\Delta(1/T)},$$

где Δ — смещение максимума в шкале $1/T$ при изменении частоты в v_1/v_2 раз. Для более точного определения Δ использовали процедуру совмещения пиков в гиперболической сетке [7]. Это позволило снизить погрешность оценки U до 5–7% (рис. 3).

В деформированном образце энергия активации оказалась значительно выше, чем в контрольном, недеформированном (таблица). С увеличением T_0 она уменьшается, приближаясь к исходной величине. Как будет показано ниже, нарушение этой тенденции для T_0 , равных 293, 323 и 339 К, обусловлено тем, что для указанных температур не удалось полностью исключить вклад от процесса с более низкой энергией активации.

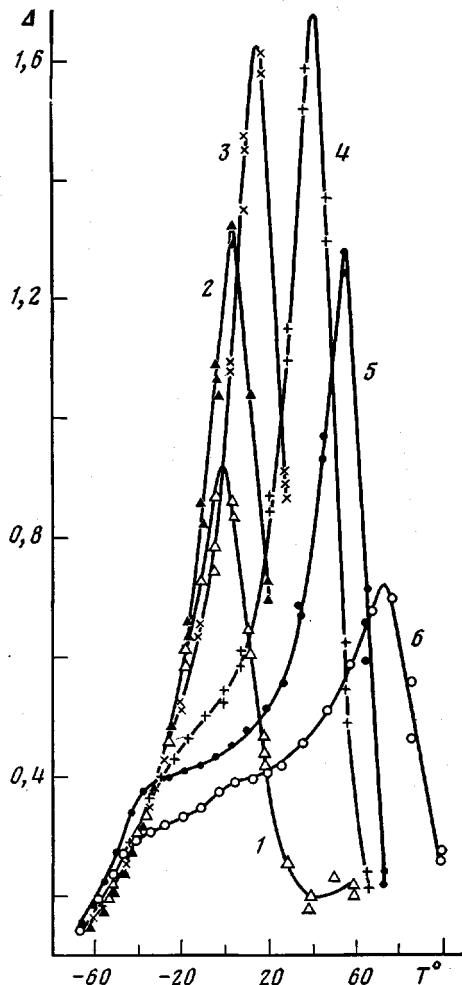


Рис. 1

Рис. 1. Влияние температуры отжига на спектр механических потерь образца ПЭ высокого давления, вытянутого через шейку (относительное сужение 85%). Продолжительность отжига 1 ч. $T, K = 293 (1), 323 (2), 339 (3), 371 (4), 385 (5), 393 (6)$

Рис. 2. Влияние деформации (волочение) на спектр механических потерь образца ПЭ высокого давления, отожженного при 393 К. Степень деформации, %: 0 (1), 14 (2), 65 (3), 72 (4), 80 (5)

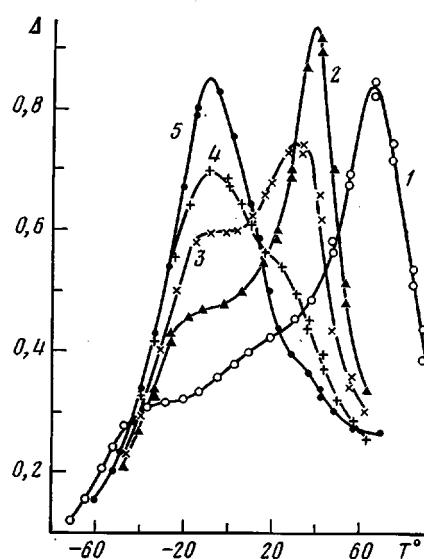


Рис. 2

В соответствии с моделью ГВП U должна линейно зависеть от толщины кристаллитов n . Так как при деформации n уменьшается, а при отжиге растет, следовало ожидать, что U будет ниже в деформированных образцах в сравнении с отожженными, что противоречит наблюдениям. Хотя с увеличением T_a значения T_α возрастают², как этого требует модель ГВП, расчет по формуле (1) с эмпирическими значениями констант $T_0=342$ К, $a=0$ и $b=14,5$ показал, что наблюдаемый сдвиг пика от 278 до 346 К можно вызвать при увеличении толщины кристаллитов более чем в 20 раз, что на порядок выше реальных величин.

На первый взгляд, странным представляется тот результат, что, несмотря на увеличение температуры пика при отжиге, энергия активации его убывает. Объяснение этому будет дано ниже, а пока укажем, что такое же парадоксальное в рамках модели с одним временем релаксации поведение α -пика наблюдали ранее [8] в линейном ПЭ. Действительно, уже простая оценка показывает, что для α -пика ПЭ характерно довольно широкое распределение времен релаксации τ . Поскольку α -процесс контролируется молекулярным движением, разумно предполагать непрерывное распределение $\ln \tau$ по нормальному закону (распределение Гаусса). Ниже будет показано, что функция Гаусса с соответствующим значением параметра распределения удовлетворяет наблюданной форме пика. Последнее

² T_α определяли после выделения α -пика из суммарной кривой затухания по методу работы [7].

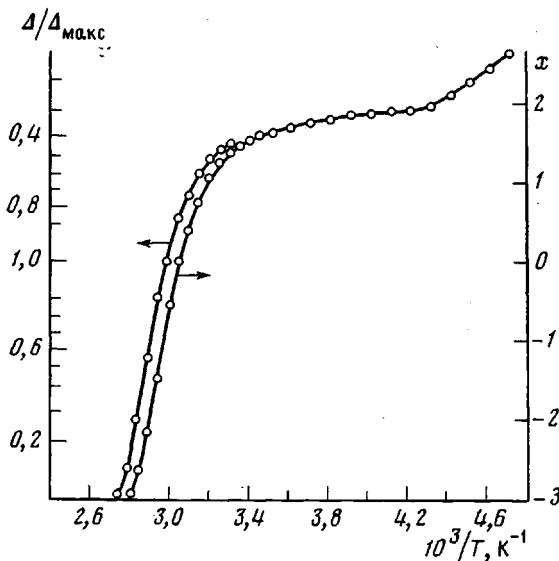


Рис. 3. Определение энергии активации α -пика методом частотного сдвига ($v_1/v_2=3,64$) в гиперболической сетке. Данные соответствуют кривой 5 из рис. 1. Значения $\Delta/\Delta_{\max}=\cos h^{-1}x$, $x=\frac{U}{R}(T^{-1}-T_{\max}^{-1})$

$$\Delta/\Delta_{\max}=\cos h^{-1}x, \quad x=\frac{U}{R}(T^{-1}-T_{\max}^{-1})$$

обстоятельство позволило нам воспользоваться методикой Новика и Берри [9] для расчета основных параметров α -пика: наивероятнейшего времени релаксации τ_m , ширины распределения времен релаксации β_{pc} и степени релаксации $\Delta_I=\frac{I_R-I_U}{I_U}$, где I_R и I_U — соответственно равновесное ($t\rightarrow\infty$) и исходное ($t=0$) значения податливости.

При расчете вводили поправки [10] в связи с тем, что измерялся логарифмический декремент Δ вместо податливости потерь и притом в функции температуры, а не частоты. Последняя к тому же уменьшалась с температурой вследствие изменения упругих свойств и размеров образца, так как измерения проводили при постоянном моменте инерции системы. Результаты расчета суммированы в таблице.

Для $T_o=323$ и 339 К было получено отрицательное значение Δ_I . Это означает [9], что высота максимума в указанных случаях превышала допустимый для данного значения β_{pc} предел (факт, свидетельствующий о вкладе еще одного процесса релаксации) α' . Поэтому все последующие расчеты для температур отжига 323 и 339 К не проводили.

Наиболее вероятное значение частотного фактора τ_{0m}^{-1} рассчитывали по величине τ_m из уравнения

$$\tau_m^{-1}=\tau_{0m}^{-1}\exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (3)$$

Обращает на себя внимание очень большая величина τ_{0m}^{-1} (10^{30} — 10^{18} с $^{-1}$) в сравнении с той, что дает элементарная модель релаксации (10^{12} — 10^{15} с $^{-1}$). Согласно теории абсолютных скоростей реакций [11],

$$\tau_{0m}^{-1}=\frac{eRT}{N_A h}\exp\frac{\Delta S}{R}, \quad (4)$$

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, e — основание натуральных логарифмов, ΔS — энтропия активации. Если $\Delta S=0$, то при комнатной температуре $\tau_{0m}^{-1}=1,7 \cdot 10^{13}$ с $^{-1}$, что по порядку величины соответствует колебательным частотам в молекулах. Поэтому большой частотный фактор может быть обусловлен высокой энтропией активации.

Величины ΔS рассчитывали по формуле (4) (ΔS_1), а также из эмпирического соотношения [12]: $U=1/\alpha\Delta S_2+\Delta H_{tor}$, где α — тепловой коэф-

Термодинамические и кинетические параметры α -пика в ПЭ высокого давления

T_0 , К	$U \cdot 10^{-4}$, Дж/моль	T_a , К	τ_m , с	ΔT	β_{pc}	$\lg \tau_{0m} \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\Delta S \cdot 10^{22}$, Дж/град	f_{\max}	h			$\Delta V \cdot 10^{27}$, м ³
									ΔS_1	ΔS_2	n	
293	1,59	274	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
323	1,64	278	52	—11,5	4,66	—	—	—	—	—	—	—
339	1,68	290	27	—14,5	3,43	—	—	—	—	—	—	—
371	1,89	314	8,0	16,9	2,40	30	5,44	6,21	72	20	270	27
385	1,80	327	4,8	4,00	2,20	28	4,68	5,86	66	17	—	8
393	1,18	346	3,8	1,46	2,18	18	1,40	3,34	41	6	67	7
Контрольный образец	1,22	334	3,0	1,42	1,99	18	1,60	3,50	43	6	69	4

Фактор изобарического расширения ($\alpha/9=410$ К), $\Delta H_{tor}=8,5$ ккал/моль — внутримолекулярная энергия вращения. Несмотря на некоторое расхождение в оценках (таблица), в обоих случаях наблюдали закономерное уменьшение ΔS с увеличением температуры отжига.

По мнению Брота [13], большой частотный фактор, часто наблюдающийся в полимерах, обусловлен снижением высоты потенциального барьера с увеличением температуры при постоянном давлении вследствие теплового расширения решетки. Исходя из этого, он записал уравнение Аррениуса в форме

$$\tau^{-1} = A_t \exp \left[\frac{-U(1-\alpha T)}{RT} \right], \quad (5)$$

где A_t — истинный частотный фактор, α — линейный коэффициент теплового расширения. Используя экспериментальное значение α для ПЭ высокого давления, равное $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ [14], получим $A_t = 10^{26}$ с⁻¹ для $T_0 = -371$ К, что опять-таки намного больше теоретической оценки (10^{13} с⁻¹). Нетрудно видеть, что соотношение (5) формально тождественно выражению (3), если придать величине αU смысл энтропии активации.

Наконец, большой частотный фактор возможен в том случае, когда процесс релаксации носит кооперативный характер, т. е. когда в релаксационном акте участвует не одна, а несколько кинетических единиц, образующих более или менее обширную зону активации. Для таких процессов частотный фактор описывается уравнением [15]

$$\tau_0^{-1} = v_0' \sum_{f=1}^{f=n} \left(\frac{U}{RT} \right)^{f-1} \cdot \frac{1}{(f-1)!} = v_0' \sum_{f=1}^{f=n} P_f, \quad (6)$$

в котором $v_0' = 10^{12}$ с⁻¹ — частота колебаний кинетической единицы; n — число таких единиц в зоне активации или число степеней свободы, вовлеченных в релаксационный акт. Для подходящих значений U и f слагаемые $P_f \gg 1$. Функция $P_f(f)$ для произвольных значений параметра U/RT проходит через максимум в точке $f_m = U/RT$ [15]. С увеличением параметра U/RT высота максимума растет. Поскольку произведение (fRT) — средняя тепловая энергия выбранных f степеней свободы, зона активации не может содержать число степеней свободы $f \geq f_m$. В противном случае релаксационный процесс мог бы осуществляться самопроизвольно (без дополнительной энергии), что невозможно. Следовательно, физический смысл имеет только восходящая ветвь кривой, поэтому уменьшение частотного фактора при отжиге является критерием уменьшения размера зоны активации и (или) энергии активации.

Расчет³ n по формуле (6) показал, что с увеличением T_0 от 371 до 393 К n уменьшается от 20 до 6. Следовательно, уменьшение частотного фактора при отжиге обусловлено не только снижением энергии активации, но и одновременным уменьшением размера активационной зоны.

В рамках модели Пеххольда [2] под активационной зоной следует понимать число кооперативно смещающихся дислокаций h . Верхней оцен-

³ Расчет проводился на машине БЭСМ-4 (язык «Алгол») с точностью до целых.

кой h может служить величина $f_m = U/RT$. Она имеет порядок нескольких десятков (таблица). Более точно величину $h(h_1)$ определяли по формуле (2) с учетом анизотропии (образец, отожженный при 371 К, рассматривали как анизотропный, L^* принимали равной 10^{-8} м). Полученные значения $h(h_1)$ на порядок выше значений n . Однако если учесть температурную зависимость модуля сдвига, который входит в ΔE как множитель, h уменьшится в 10 раз [2], и тогда удовлетворительное соответствие между $h(h_1^{\text{кор}})$ и n будет достигнуто.

Согласно модели Пеххольда, движение винтовых дислокаций с вектором Бюргерса [001] осуществляется последовательным смещением $2g2$ джогов, образующих ядро дислокации, так что активационный объем α -процесса ΔV должен равняться объему h джогов. Это дает еще один независимый способ оценки $h(h_2)$. Объем одного $2g2$ джога равен объему пяти CH_2 -групп [2], или $16,27 \text{ \AA}^3 \cdot 5 = 0,8 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$; ΔV определим из эмпирического соотношения [12] $U = 1/9\beta_t \Delta V + \Delta H_{\text{tor}}$, где β_t – коэффициент изотермической сжимаемости $\beta_t/9 = 0,39$ ккал/моль. Как видно из таблицы, обе оценки $h(h_1^{\text{кор}}$ и h_2) согласуются по порядку величины, что является еще одним аргументом в пользу механизма Пеххольда.

Уменьшение активационного объема (ΔV , n , h) при отжиге, которое в рамках модели Пеххольда следует связать с уменьшением плотности дислокаций, и является причиной упомянутого выше парадоксального уменьшения энергии активации α -пика с ростом его температуры.

В отличие от $U \Delta S$ – величина аддитивная, поэтому с уменьшением активационного объема она уменьшается более интенсивно. Из таблицы видно, что между изменениями ΔS_1 и n , ΔS_2 и h_2 , а также ΔS_2 и ΔV имеется хорошая корреляция.

Отметим, что наиболее резкое изменение ΔV , а следовательно, U , ΔS и $\tau_{\text{от}}^{-1}$ наступает лишь после отжига вблизи $T_{\text{пл}}$, что свидетельствует о большей стабильности дислокаций в решетке ПЭ; по-видимому, складки препятствуют выходу дислокаций на поверхность ламелей.

Известно [16], что, если процесс релаксации носит кооперативный характер, это неизбежно приводит к распределению времен релаксации. Вследствие неоднородной плотности дислокаций по объему образца следует ожидать флуктуаций как размеров активационных зон, так и высот потенциальных барьеров. Последние определяются дальнодействующим взаимодействием дислокаций и поэтому зависят от локальной плотности дислокаций; так что следует ожидать распределения и частотных факторов и энергий активации. Хотя мы не наблюдали изменения ширины α -пика при частотном сдвиге его на 7–10 К, что несомненно с требованием распределения энергий активации, этот результат нельзя рассматривать как негативный ввиду узости исследованного интервала температур.

Уменьшение параметра β_{pc} , характеризующего ширину распределения $\ln \tau$, с увеличением температуры отжига обусловлено, по-видимому, более равномерным распределением дислокаций вследствие развивающихся процессов полигонизации.

Сравнение экспериментального пика с теоретически рассчитанным в предположении нормального распределения $\ln \tau$ с близким значением параметра β_{pc} (рис. 4) подтверждает сделанное ранее предположение о гауссовом распределении $\ln \tau$. Наблюдающееся на низкотемпературной стороне максимума систематическое отклонение связано с наложением α' релаксации. Переход от экспериментальных значений Δ к значениям податливости I_2 осуществляли по уравнению [17]

$$I_2 = \frac{1/G_2}{1 + (\pi/\Delta)^2},$$

где $G_2 = G \cdot \Delta / \pi$ – модуль потерь.

Модель Пеххольда позволяет также объяснить и наблюдающиеся изменения интенсивности α -пика (Δ_i) при термомеханической обработке образца. Напомним, что, согласно уравнению (2), модель предсказывает линейную зависимость величины потерь от h и близкую к экспоненциальному

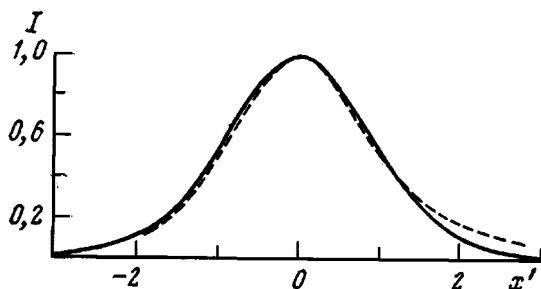


Рис. 4. Сравнение нормированной функции $I=I_2(x', \beta)/I_2(0, \beta)$ по данным рис. 1, кривая 5 (пунктирная линия), с теоретически рассчитанной в предположении нормального распределения $\ln \tau$ с параметром $\beta=2,25$ по данным работы [9] (сплошная линия). Величина $x' = \frac{U}{2,3R} (T^{-1} - T_{\max}^{-1})$

ной зависимость от T_α . При деформации h растет, а T_α уменьшается. Так как зависимость от температуры более сильная, первоначальное возрастание α -пика (рис. 2), обусловленное ростом h , сменяется резким снижением при высоких степенях деформации, когда эффект от снижения T_α перекрывает эффект от увеличения h . Как и следовало ожидать, отжиг изменяет ситуацию на противоположную. Аномально большую величину Δ_1 для $T_0=371$ и 385 К мы объясняем влиянием текстуры: в образце с преимущественной ориентацией c -оси при кручении вокруг этой оси (наш случай) условия для скольжения винтовых дислокаций с вектором Бюргерса [001] наиболее благоприятны [6].

Итак, из двух испытанных нами моделей α -релаксации только модель Пеххольда находится в хорошем соответствии с полученными в работе результатами. Разумеется, это еще не доказывает ее уникальности и безупречности. Для более строгой проверки модели желательны дополнительные эксперименты по прямому изучению коллективных мод поведения дислокаций в образцах с закономерно изменяемой структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гофман Дж., Вилламс Г., Пассаглиа Е. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., Мир, 1968, с. 193.
 2. Pechhold W., Blasenbrey S. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 241, № 1-2, S. 955.
 3. Olf H., Peterlin A. J. Polymer Sci. A2, 1970, v. 8, № 5, p. 753.
 4. Olf H., Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 5, p. 771.
 5. Olf H., Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 5, p. 791.
 6. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 887.
 7. Jänicke W., Stolte E., Brauner J. Techn. Mitt. Krupp, 1965, B. 23, № 4, S. 146.
 8. Fischer E., Goddar H., Piesczek W. J. Polymer Sci. C, 1971, v. 32, p. 149.
 9. Nowick A., Berry B. IBM J. Res. Dev., 1961, v. 8, № 5, p. 297.
 10. Nowick A., Berry B. IBM J. Res. Dev., 1961, v. 8, № 5, p. 312.
 11. Даниэль Ф., Альберги Р. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1967, с. 684.
 12. Isoda S., Asai K. J. Appl. Phys., Japan, 1974, v. 13, № 8, p. 1333.
 13. Brot C. Disc. Faraday Soc., 1969, v. 48, p. 213.
 14. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 1005.
 15. Barrer R. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 178.
 16. Litovitz T., McDuffie G., Jr. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 729.
 17. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 27.
- Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина
- Поступила в редакцию
20.VI.1981
- Воронежский технологический институт

ON RELAXATIONAL PARAMETERS OF α -PROCESS IN POLYETHYLENE

Zelenev Yu. V., Del'tuva L. A.

S u m m a r y

The influence of the thermomechanical treatment on kinetic parameters of α -relaxation in HDPE has been studied by dynamic mechanical method to check quantitatively two models of relaxation processes: Hoffman-Williams-Passaglia model and that of Pechhold. Only the Pechhold model relating the relaxation process with cooperative slip of dislocations was shown to coincide with all experimental results.